

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift
⑯ ⑩ DE 197 51 403 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
G 01 N 21/17

G 01 N 21/41
G 01 N 21/47
G 01 N 21/64
G 01 N 21/25
G 01 N 21/59
G 01 J 3/42

⑯ Aktenzeichen: 197 51 403.0
⑯ Anmeldetag: 14. 11. 97
⑯ Offenlegungstag: 20. 5. 99

⑯ Anmelder:

Optosens Optische Spektroskopie und
Sensortechnik GmbH, 12489 Berlin, DE

⑯ Zusatz zu: 196 47 222.9

⑯ Erfinder:

Mittenzwey, Klaus-Henrik, Dr., 10439 Berlin, DE;
Sinn, Gert, Dr., 12045 Berlin, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑯ Kombinierte Absorptions- und Reflektanzspektroskopie zur synchronen Ermittlung der Absorption, Fluoreszenz, Streuung und Brechung von Flüssigkeiten, Gasen und Festkörpern
- ⑯ Die Erfindung betrifft die synchrone Ermittlung der Absorption, Fluoreszenz, Streuung und Brechung von Flüssigkeiten, Gasen und Festkörpern (Meßvolumen) mit hoher Empfindlichkeit. Dabei wird Strahlung definierter Wellenlänge in eine Mehrfachreflexionsvorrichtung eingekoppelt. Es werden mit einem unmittelbar hinter einem Spiegel, der teildurchlässig ist, lokalisierten Empfänger die transmittierte Einkoppelstrahlung und mit einem auf das Meßvolumen gerichteten und am Einkoppelspiegel lokalisierten Empfänger die entgegen der Einfallssrichtung gerichtete Remission sowie die an der Grenzfläche zum Meßvolumen specular reflektierte Strahlung gemessen. Die Absorptionsfähigkeit wird aus dem Kehrwert der transmittierten Einkoppelstrahlung und die Streu- und Fluoreszenzfähigkeit indirekt aus der Kombination aus Remission und transmittierter Strahlung sowie die Brechung aus der Kombination aus specular reflektierter Strahlung und transmittierter Strahlung ermittelt. Die Erfindung beschreibt eine einfache und robuste sowie modulär aufgebaute Vorrichtung. Einsatzgebiete sind die Analyse, Qualitätskontrolle und Überwachung in Industrie, Umwelt und Medizin.

Beschreibung

der specularen bzw. gerichteten Reflexion zusammen.

Technisches Gebiet

(a) Remission

Analytik, Umwelt-, Qualitäts- und Prozeßüberwachung, Spektroskopie, Absorption, Remission, Streuung, Fluoreszenz, Brechung.

Stand der Technik

Absorptionsspektroskopie

Konventionelle Absorptionsmethoden werden zum Nachweis absorbierender Substanzen in Flüssigkeiten, Gasen und Festkörpern (Meßvolumen) verwendet. Dabei wird Strahlung definierter Wellenlänge in das Meßvolumen eingekoppelt. Auf ihrem Weg durch das Meßvolumen wird die eingekoppelte Strahlung durch absorbierende Substanzen geschwächt. Nach einer definierten Wegstrecke wird die Einkoppelstrahlung wieder ausgekoppelt und auf einen optoelektronischen Empfänger gerichtet, der die geschwächte Intensität I registriert. Der Quotient aus geschwächter und ungeschwächter Intensität I_0 ist die Transmission T :

$$T = I/I_0 = \exp(-\alpha_T x) \quad (1).$$

Dieses Gesetz von Bouguer-Beer-Lambert beschreibt den Zusammenhang zwischen Transmission und dem totalen Absorptionskoeffizienten α_T (der Einfachheit halber ist hier die Streuung vernachlässigt worden). Der Term x ist der Weg, den die Einkoppelstrahlung im Meßvolumen zurücklegt. [1], [2].

Eine spezielle Absorptionsmethode beruht auf dem Prinzip der evaneszenten Wellenfelder bzw. der attenuated total reflection (ATR). Hierbei wird Strahlung in einen lichtleitenden Festkörper, z. B. ATR-Kristall oder Lichtwellenleiter, eingekoppelt und nach Durchlaufen einer definierten Wegstrecke wieder ausgekoppelt. Der Lichtwellenleiter steht mit dem zu untersuchenden Meßvolumen in Kontakt. Im Lichtwellenleiter wird die Einkoppelstrahlung an der Grenzfläche zum Meßvolumen total reflektiert, wobei ein geringer Teil der Strahlung in das Meßvolumen eindringt (evanescente Welle) und mit diesem wechselt. Dadurch wird die Einkoppelstrahlung geschwächt. Diese Abschwächung wird gemessen. Es gilt der klassische Zusammenhang in Formel (1). [1]

Bei Meßvolumina mit sehr geringen optischen Dichten (z. B. Gase) wird die Wegstrecke der eingekoppelten Strahlung im Meßvolumen erhöht, um auswertbare Signale zu erhalten. Lange Wege können beispielsweise mit Hilfe von reflektierenden Elementen realisiert werden. [3] In [4] wird eine innen verspiegelte Kugelküvette vorgestellt, in welcher die eingekoppelte Strahlung mehrfach hin und her reflektiert und dann wieder ausgekoppelt und auf einen Empfänger gerichtet wird. In [5] wird eine Gasabsorptionszelle beschrieben.

In [6] bis [8] wird eine Methode zur Ermittlung der totalen Absorption vorgeschlagen, bei der nicht die nach Durchlaufen einer definierten Wegstrecke geschwächte Einkoppelstrahlung gemessen wird, sondern die durch die Einkoppelstrahlung erzeugte Wechselwirkungsstrahlung (Fluoreszenz und Streuung). Das besondere Merkmal dabei ist, daß die eingekoppelte Strahlung infolge langer Wege vom Meßvolumen nahezu vollständig absorbiert wird.

Reflektanzspektroskopie

Die Reflektanz setzt sich aus der diffusen Remission und

- 5 Die Remission R ist die diffuse Reflexion von Strahlung an Materie (Meßvolumen). Sie ist ein Maß für die Intensität der entgegen der Einfallsrichtung reflektierten Photonen. Das sind im klassischen Sinne gestreute Photonen. Die Remission wird durch die Streufähigkeit (Streukoeffizient β) und Absorptionsfähigkeit (totaler Absorptionskoeffizient α_T) des Meßvolumens bestimmt. Der Einfachheit halber soll im folgenden die Absorption dominieren. Zur mathematischen Beschreibung der Remission dient die Theorie von Kubelka und Munk. Bei einem unendlich ausgedehnten Meßvolumen (z. B. ein tiefes Gewässer) ist die Remission proportional dem Quotienten aus Streukoeffizient und Absorptionskoeffizient,

$$R_S \sim \beta/\alpha_T \quad (2).$$

- 20 Wird durch die in das Meßvolumen einfallende Strahlung auch Fluoreszenz erzeugt, dann wird die Remission im weiteren Sinne nicht nur durch die Streuung sondern auch durch die Fluoreszenzfähigkeit bestimmt, die durch das Produkt aus Fluoreszenzquantenausbeute Q_F und Absorptionskoeffizient der Fluorophore α_F des Meßvolumens ($Q_F \alpha_F$) charakterisiert wird. Der Fluoreszenzbeitrag zur Remission ausgedehnter Meßvolumina wird dabei maßgeblich durch den Quotienten

$$R_F \sim Q_F \alpha_F(\lambda_E)/[\alpha_T(\lambda_E) + (\alpha_T(\lambda_F))] \quad (3)$$

- gesteuert, wobei λ_E und λ_F die Wellenlängen der einfallenden Strahlung und der Fluoreszenz sind. In vielen Fällen 35 transmittierender Meßvolumina ist die Absorption bei der Wellenlänge der einfallenden Strahlung größer als die Absorption bei der Fluoreszenzwellenlänge (z. B. bei eutrophierten Oberflächengewässern). Dann geht (3) in (4) über:

$$R_F \sim Q_F \alpha_F(\lambda_E)/\alpha_T(\lambda_E) \quad (4).$$

- Die Formeln (2) und (4) sind durch dieselbe mathematische Struktur gekennzeichnet. Die Remission ist in beiden Fällen einmal proportional zur Streu- bzw. Fluoreszenzfähigkeit und zum anderen umgekehrt proportional zur totalen Absorption.

45 Die Remissionsspektroskopie ist z.B. grundlegend für die Fernerkundung und wird sowohl bei optisch sehr dichten als auch bei transmittierenden Meßvolumina angewendet. Beispiele für den ersten Fall sind Remissionsmessungen an Vegetation (Blätter oder Nadeln), um den physiologischen Zustand festzustellen oder Messungen an Böden zur Ermittlung von beispielsweise Feuchte und Struktur.

- Zum zweiten Fall der transmittierenden Meßvolumina 50 zählen Atmosphäre, Gewässer und Ozeane. Vergleichsweise einfache Verhältnisse sind dann gegeben, wenn sich die einfallende Strahlung (Globalstrahlung, Lidar) im Meßvolumen totlaufen kann, d. h. daß im Beispiel der Gewässer die einfallende Strahlung nicht den Gewässerboden erreicht. 55 [9], [10].

(b) Reflexion

- Die Reflexionsspektroskopie wird vorzugsweise zur Untersuchung von festen Oberflächen verwendet. Dabei wird die von einer Oberfläche direkt reflektierte bzw. gerichtete Strahlung analysiert (Reflexionsgesetz), die Auskunft über das spektrale Reflexionsvermögen liefert.

Bei der Analyse der diffusen Remission R von transmittierenden festen, flüssigen und gasförmigen Meßvolumina (siehe (a)) ist die an der Grenzfläche zum Meßvolumen auftretende speculare Reflexion i.d.R. eine Störgröße, die durch geeignete Maßnahmungen ausgeblendet wird.

Die speculare oder gerichtete Reflexion R_G ist u. a. von der Brechzahl n des Meßvolumens abhängig. Da in vielen Fällen das Meßvolumen absorbiert, wird die für die Reflexion maßgebliche Brechzahl neben der Brechkraft auch von dem Absorptionsvermögen des Meßvolumens bestimmt. Die Brechzahl setzt sich aus einem Realteil und einem Imaginärteil zusammen (komplexe Zahl):

$$R_G = ((n-1)/(n+1))^2 \quad (5)$$

mit $n = n_{\text{Real}} + n_{\text{Imaginär}}$. Die Formel (5) ist eine vereinfachte Darstellung für die Grenzfläche Luft/Meßvolumen bei senkrechter Einstrahlung. Die Brechzahl wird praktisch als Realteil goniometrisch oder interferometrisch ermittelt. [1], [2]

Problem/Aufgabe

In der Anmeldung [11] wird ein Verfahren vorgeschlagen, das die Absorption und Remission auf der Basis der vollständigen Absorption der Einkoppelstrahlung im Meßvolumen kombiniert. Dabei wird Strahlung definierter Wellenlänge in das zu untersuchende Meßvolumen, das vorzugsweise transmittierend ist, eingekoppelt. Das Meßvolumen befindet sich dabei zwischen zwei sich gegenüberstehenden Spiegeln. Die Spiegel sind derart ausgelegt, daß durch eine ausreichend hohe Anzahl an Reflexionen der Weg der über den Einkoppelspiegel eingekoppelten Strahlung so lang ist, so daß diese im Meßvolumen vollständig absorbiert werden kann. Die vollständige Absorption ist Voraussetzung für das Entstehen einer Remission gemäß den oben angegebenen Formeln (Bezeichnung hier: gesättigte Langweg-Remission). Die gesättigte Langweg-Remission wird mit einem am Einkoppelspiegel angeordneten und auf das Meßvolumen ausgerichteten photoelektronischen Empfänger in üblicher Remissionsmeßgeometrie, also rückwärtig, gemessen. Das Meßsignal wird nach Formel (2) im Falle der Streuung und im Falle der Fluoreszenz nach Formel (4) beschrieben.

Synchron dazu erfolgt ein zweiter wesentlicher Meßvorgang. Der Einkoppelspiegel (oder auch der Gegenspiegel) ist teildurchlässig, z. B. 5% Transmission und 95% Reflektivität. Folglich tritt nach jeder Reflexion bzw. nach jedem Umlauf ein Teil der vom Meßvolumen transmittierten Einkoppelstrahlung durch den Einkoppelspiegel und gelangt auf einen zweiten unmittelbar hinter dem Einkoppelspiegel angeordneten Empfänger. Bei Vernachlässigung der durch den teildurchlässigen Spiegel hindurchtretenden Fluoreszenz- und Streuphotonen wird die Intensität I_{Tr} der transmittierten Strahlung durch folgende Formel in Näherung beschrieben:

$$I_{Tr} \sim m/\alpha_T \quad (6).$$

Der Term m ist eine für die Durchlässigkeit des Einkoppelspiegels charakteristische und bekannte Konstante. Der totale Absorptionskoeffizient α_T kann somit direkt aus (6) ermittelt werden. Im Vergleich zur klassischen Absorptionspektrometrie (Lambert-Beer Exponential-Gesetz) ist (6) durch eine höhere Empfindlichkeit charakterisiert, was zu tieferen Nachweigrenzen und höheren Genauigkeiten führt. Mit zunehmendem α_T sinkt I_{Tr} . Das leuchtet ein, da mit zunehmendem α_T die mittlere Weglänge der eingekoppelten Strahlung bis zu ihrer nahezu vollständigen Absorption im Meßvolumen abnimmt und somit die Anzahl der Reflexio-

nen bzw. Umläufe sinkt. Damit sinkt auch die Intensität I_{Tr} der durch den teildurchlässigen Spiegel tretenden Einkoppelstrahlung. Darüberhinaus wird die Intensität I_{Tr} auch von der Spiegelkonstanten m festgelegt. Je größer m , d. h. je kleiner die Reflektivität bzw. größer die Durchlässigkeit des Einkoppelspiegels ist, umso höher ist I_{Tr} .

Durch Einsetzen von α_T in die Formeln (2) bzw. (4) können somit auch die Streu- und Fluoreszenzfähigkeit β und Q_{Flu} indirekt bestimmt werden. Die Mehrdeutigkeit der klassischen Remissionsspektroskopie wird durch die Kombination mit der oben vorgestellten Absorptionsspektroskopie eliminiert.

Des weiteren wird eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens beschrieben. Diese Vorrichtung weist grundsätzliche Merkmale auf, die jedoch unter Berücksichtigung industrieller Einsätze bei rauen vor Ort Bedingungen, eines modularen Aufbaus zur Erreichung einer großen Anwendungsbrüche und einer einfachen Herstellungstechnologie konkretisiert und qualitativ erweitert werden müssen. Dazu wird im folgenden eine Vorrichtung vorgestellt.

Lösung

Der Anspruch 1 wird erläutert. Auf der Abb. 1 ist der Absorptionsmodul (1) illustriert. Dieser wird durch den Einkoppel-, Meß-, Lichtleit- und Anschlußmodul (5), (2), (3), (4) gebildet. Der Absorptionsmodul ist dabei auch der Träger für die Module zur Messung der Remission (6) und Brechung (7). Der Einkoppelmodul dient zum einen der Einkopplung von Strahlung in das Meßvolumen (Einkoppelstrahlung). Die Einkoppelstrahlung wird dann zwischen spiegelnden Elementen mehrfach reflektiert, wozu dem Absorptionsmodul ein Reflexionsmodul gegenübersteht (die verschiedenen Ausführungen zum Reflexionsmodul siehe unten). Zum anderen dient der Einkoppelmodul der Einkopplung von Strahlung in den Sensor zurück (transmittierte Einkoppelstrahlung durch den teildurchlässigen Spiegel (5a)). Der Einkoppelmodul besteht aus dem Einkoppelspiegel (5a) und dem Lichtwellenleiterblock (5b). Der Einkoppelspiegel ist vorzugsweise plan; kann bei bestimmten Anwendungen auch sphärisch ausgebildet sein. Der Einkoppelspiegel bzw. sein Spiegelsubstrat (z. B. Glas) ist mit einer teildurchlässigen Schicht (5c) belegt die beispielsweise 10% Strahlung transmittiert und 90% reflektiert (bei Vernachlässigung der Absorption der Schicht). Diese Schicht ist dabei auf der nach innen, in die Richtung des Meßmoduls (2) weisenden Seite des Spiegels aufgebracht. Das hat den Vorteil, daß diese spiegelnde Schicht durch das Glassubstrat nach außen hin gegen Umwelteinflüsse geschützt ist, eine zusätzliche Schutzschicht ist somit nicht erforderlich. Der Block (5b) enthält mehrere Lichtwellenleiter (5e), die dicht aneinander eingeklebt sind. Die Durchmesser der Lichtwellenleiter sind im Vergleich zum Durchmesser des Einkoppelspiegels klein. Die Lichtwellenleiter sind parallel zur Normalen des Einkoppelspiegels ausgerichtet. Die Endflächen der Lichtwellenleiter befinden sich auf einer Geraden und bilden eine gemeinsame vertikale Ebene. In dieser Ebene liegt auch die Endfläche des Blockes (5b). Diese Lichtwellenleiterebene liegt plan von innen gegen den oberen Bereich (5d) des Einkoppelspiegels. Dieser Bereich ist nicht verspiegelt. Der Einkoppelspiegel ist in diesem Bereich für die in das Meßvolumen einzukoppelnde Strahlung durchlässig. Spiegelschicht und Lichtwellenleiterendflächen bilden eine gemeinsame vertikale Ebene. Unmittelbar hinter dem Einkoppelspiegel befindet sich ein strahlungsführendes Volumen, das z. B. als ein innen verspiegelter konischer Reflektor (8) ausgebildet ist, der die durch den Einkoppelspiegel tretende Einkoppelstrahlung zum Meßmodul (2) mit

dem dort befestigten optoelektronischen Empfänger leitet. Der Empfänger registriert (neben Remissionsphotonen) die Intensität der transmittierten Einkoppelstrahlung, deren Kehrwert ein Maß für die Absorption des Meßvolumens ist. Dem Einkoppelmodul ist der Lichtleitmodul (3) nachgeordnet, der die Lichtwellenleiter aus dem Lichtwellenleiterblock (5b) aufnimmt und diese an fest definierte Stellen im Block (3a) weiterleitet. Dort werden die Lichtwellenleiter fixiert, z. B. durch eine Verklebung in dafür vorgesehene Bohrungen. In (3a) liegen die planen Endflächen der Lichtwellenleiter in einer gemeinsamen vertikalen Ebene. In dieser Ebene liegt auch die Endfläche des Anschlußmodul (4). Dieser Anschlußmodul, der dem Lichtleitmodul (3) nachgeordnet ist, hat die Funktion, dem Lichtleitmodul Strahlung für ihre Weiterleitung zur Verfügung zu stellen. Dort befinden sich mehrere Lichtemitterdioden (LED) (4b) und ein Lichtwellenleiter (4a). Der Lichtwellenleiter dient dabei der Leitung von Strahlung einer externen Quelle, die z. B. über einen SMA-Anschluß mit dem Sensor verbunden wird. Zwischen Sensor und externer Strahlungsquelle können auch spektralselektive Elemente angeordnet sein. Die Endflächen der LED und die des Lichtwellenleiters liegen in einer gemeinsamen vertikalen Ebene. In dieser Ebene liegt auch die Endfläche des Anschlußmodul (4). Anstelle der LED können auch Lichtwellenleiter lokalisiert sein, die nach außen geführt werden. Die beschriebene Anordnung hat wegen ihres modularen Aufbaus den Vorteil, einfach an die Meßbedingungen vor Ort angepaßt werden zu können und eine einfache Fertigung zu ermöglichen.

Mit diesem Absorptionsmodul können verschiedene Typen von Reflexionsmodulen kombiniert werden. Die dadurch möglichen Anordnungen haben zur Folge, daß das Meßvolumen einmal in dem Mehrfachreflexionsraum zwischen Einkoppel- und Gegenspiegel und zum anderen davon außerhalb lokalisiert sein kann. Des weiteren kann sich das Meßvolumen dabei in einem strahlungsführenden Volumen befinden. Es kann aber auch von einem solchen Volumen unbeeinflußt sein, d. h. das Meßvolumen befindet sich nicht in einem strahlungsführenden Volumen.

Die Endflächen der Lichtwellenleiter sind direkt über der Spiegelschicht (5c) lokalisiert (Anspruch 2). Das erleichtert die optische Justage wesentlich und erzeugt weniger Verluste an Einkoppelstrahlung während der Mehrfachreflexion für den Fall, daß der Reflexionsmodul mit einem Konkavspiegel ausgerüstet ist (Abb. 4).

Der unmittelbar hinter dem Einkoppelspiegel (5a) angeordnete konische Reflektor (8) wirkt als Querschnittswandler für die durch den Einkoppelspiegel tretende Einkoppelstrahlung (Anspruch 3). Sein spiegelseitiger Durchmesser entspricht dem Durchmesser der verspiegelten Schicht auf dem Einkoppelspiegel und sein empfängerseitiger Durchmesser entspricht der lichtempfindlichen Fläche des Empfängers im Meßmodul (2). Der spiegelseitige Durchmesser des Konus ist größer als sein empfängerseitiger. Somit können Empfänger verwendet werden, deren Abmessungen ausreichend klein sind, um nicht die Positionierung der Lichtwellenleiter im Einkoppel- und Lichtleitmodul (5), (3) zu stören und um dennoch die gesamte transmittierte Einkoppelstrahlung registrieren zu können. Anstelle des Empfängers im Meßmodul kann auch ein Lichtwellenleiter lokalisiert sein, der nach außen geführt wird. Bei Bedarf wird zwischen Einkoppelspiegel und Lichtwellenleiter eine Streu- bzw. Diffuserplatte zur Reduzierung gerichteter Strahlung angeordnet.

Gemäß Anspruch 4 sind die im Anschlußmodul (4) lokalisierten LED in der Abstrahlrichtung plan. Der ursprüngliche LED-Dom wird soweit gekürzt, daß der Abstand zwischen Emitter und Abstrahlfläche möglichst klein ist. Die

Abstrahlfläche ist zum Zwecke maximaler Strahlungsübertragung poliert.

Nach Anspruch 5 sind die Endflächen der Anschluß- und Lichtleitmodule (4), (3a) plan aufeinanderliegend verbunden. Dabei sind die Lichtwellenleiter (5e) im Lichtleitmodul und die LED (4b) sowie der eine Lichtwellenleiter (4a) im Anschlußmodul in der Weise positioniert, daß die im Lichtleitmodul befindlichen lichtleitenden Endflächen den im Anschlußmodul befindlichen lichtleitenden Endflächen zentrisch und dicht gegenüberstehen. Damit wird eine maximale Strahlungsübertragung vom Anschluß- zum Lichtleitmodul gewährleistet.

Gemäß Anspruch 6 werden die transmittierte Einkoppelstrahlung und auch die durch den Einkoppelspiegel tretenen Remissionsphotonen mit spektralselektiven Elementen (z. B. Bandpaßfilter oder Kantenfilter) definiert beeinflußt. Dazu sind zwischen Einkoppelspiegel und Meßmodul spektralselektive Elemente angeordnet. Das ist beispielsweise im Falle der Einkopplung von weißem Licht von Vorteil. Die dann auch weiße transmittierte Einkoppelstrahlung kann spektral aufgelöst werden (z. B. mittels Polychromator, der die transmittierte Einkoppelstrahlung über einen Lichtwellenleiter zugeführt bekommt).

Des weiteren können anstelle des Einkoppelspiegels ein Schutzglas und/oder ein Filter lokalisiert sein. Der Sensor arbeitet dann als klassisches Absorptionsspektrometer, wobei der Reflexionsmodul (siehe Ausführungen weiter unten) zur Verlängerung des Weges der Einkoppelstrahlung dient. Bei optisch dichteren Meßvolumina wird der Sensor ohne Reflexionsmodul betrieben und ist in diesem Fall ein klassisches Remissionsspektrometer.

Gemäß Anspruch 7 sind spektralselektive Elemente für die Einkoppel- und Meßstrahlung (LED, Filter, Gitter) an die jeweilige Anwendung angepaßt und in der folgenden Weise ausgebildet. Zum einen befinden sich die Sensorwellenlängen in den Absorptionsbereichen der zu detektierenden Substanzen. Zum anderen sind diese außerhalb dieser Absorptionsbereiche lokalisiert und dabei möglichst an einer charakteristischen Absorptionsstelle des Lösungsmittels angeordnet. Bei dem ersten Modus wird nach der Messung von Absorption und Remission direkt auf die absorbierende Substanz geschlossen. Der zweite Modus nutzt dabei die Tatsache aus, daß die Absorption des Lösungsmittels bei Zunahme der Konzentration der zu detektierenden Substanz verringert wird. Das Meßvolumen hellt infolge dieses Verdünnungseffektes an der für das Lösungsmittel charakteristischen Absorptionsstelle auf. Das hat den Vorteil, daß auch Substanzen detektiert werden können, die vollständig absorptionsunfähig sind. Voraussetzung ist lediglich das Vorhandensein einer konstanten und gut definierten Absorptionsstelle des Lösungsmittels. Zusätzlich können spektralselektive Elemente angeordnet sein, die weder im Absorptionsgebiet der zu detektierenden Substanz noch im Absorptionsgebiet des Lösungsmittels liegen.

Gemäß Anspruch 8 befindet sich der Remissionsmodul (6) in minimalem Abstand zu den Lichtwellenleitern des Einkoppelmoduls (Abb. 2, Draufsicht). Sein optisches Fenster (10) und der Einkoppelspiegel des Absorptionsmoduls liegen in einer gemeinsamen Ebene. Damit wird gewährleistet, daß die remittierte Strahlung nicht oder nur wenig von den Ausdehnungen des Sensors, die in den Strahlengang zwischen Remissionsphotonen und Remissionsempfänger hineinragen, abgeschattet wird. Dabei kann schon das Fenster einer Siliziumdiode als Schutzfenster für den Remissionsmodul dienen. Der Remissionsmodul kann auch mit zwei Empfängern (9) ausgestattet werden, wobei der eine die Streuung und der andere die Fluoreszenz (Kantenfilter (11) vor dem Empfänger) registriert. Die beiden Empfänger

können auch in der Weise angeordnet sein, daß zwischen beiden ein definierter Abstand besteht. Das ist für den Fall nützlich, wenn infolge der Wirkung eines abbildenden Ge-genspiegels die von optischen Grenzflächen specular reflek-tierte Strahlung vollständig in den Raum zwischen beiden Empfänger fällt. Die Empfänger registrieren ausschließlich die Remission des Meßvolumens. Des weiteren kann dann zwischen den beiden Remissionsempfängern ein weiterer Empfänger lokalisiert sein, der sowohl specular reflek-tierte Strahlung als auch Remission registriert. Anstelle der Emp-fänger können auch Lichtwellenleiter angeordnet sein, die nach außen geführt werden.

Andererseits kann mit einem, um eine definierte und der Applikation angepaßten Strecke nach hinten verschobenen Remissionsempfänger der Remissionseffekt insbesondere bei optisch dichteren Meßvolumina durch die o. g. Abschätzung verstärkt werden, soweit die Wirkung des Abstandsgesetzes $1/r^2$ nicht allzu groß ist.

Für die Messung einer linearen Kurzweg-Remission ist der Remissionsmodul mit einer unmittelbar auf den Einkop-pelort ausgerichteten Optik ausgerüstet.

Gemäß Anspruch 9 wird im Brechungsmodul (7), z. B. mit Hilfe einer LED (12), Strahlung erzeugt. Auf der Abb. 3 ist der Brechungsmodul dargestellt. Die LED wird über Sammellinsen (13), (14) auf einen Empfänger (18), z. B. im Maßstab 1 : 1, abgebildet. Dabei wird die Strahlung am optischen Fenster (17) reflektiert. Sowohl im Strahlengang des einfallenden Lichtbündels als auch im Strahlengang des re-flektierten Bündels befinden sich reflektierende Elemente (15), (16) (z. B. Aluminiumspiegel). Damit werden zum ei-nen ausreichend lange Wege der LED-Strahlung und zum anderen ein schräger Strahlungseinfall auf das optische Fenster erreicht. Ein langer Weg bzw. ein ausreichend großer Abstand des Empfängers vom Meßvolumen ist für die Reduzierung der aus dem Meßvolumen stammenden und auf den Empfänger treffenden Remissionssphotonen erforderlich. Der Empfänger registriert somit hauptsächlich an Grenzflächen specular reflek-tierte Strahlung. Ein schräger Einfall der LED-Strahlung auf das Fenster erhöht die Trenn-schärfe zwischen dem interessierenden Reflex an der Grenz-fläche Fenster/Meßvolumen und dem unerwünschten Reflex an der Grenzfläche Luft/Fenster. Durch eine kleine Empfän-gerfläche wird die Anzahl der auf den Empfänger treffenden Remissionssphotonen nochmals kleiner. Dabei ist es für ein hohes Signal/Rausch-Verhältnis von Vorteil, die o. g. 1 : 1-Abbildung einer kleinen strahlenden Fläche, z. B. den Emitt-er einer LED zu realisieren. Zweckmäßigerweise ist das optische Fenster des Brechungsmoduls mit dem Einkoppelspiegel in einer gemeinsamen Ebene angeordnet. Anstelle der Strahlungsquelle und des Empfängers können auch Lichtwellenleiter lokalisiert sein, die nach außen geführt werden.

Auf der Abb. 4 ist ein Fall dargestellt, bei dem das Meß-volumen zwischen dem plan ausgebildeten Einkoppelspiegel und einem konkaven Gegenspiegel (20) lokalisiert ist. Die optische Führung der Einkoppelstrahlung wird durch den abbildenden Konkavspiegel realisiert. Die Mehrfachreflexion findet zwischen Einkoppel- und Konkavspiegel statt. Das Meßvolumen kann dabei verschiedenartig sein: klassi-sche Küvettenfüllung, Durchfluß oder freier Strahl. Gemäß Anspruch 10 ist im Reflexionsmodul (19) ein Konkavspie-gel (20) montiert, der einmal bezüglich seines Abstandes zum Einkoppelspiegel und zum anderen bezüglich des Kippwinkels seiner Spiegelebene mit Hilfe von Blattfedern (21), (22) über Stellschrauben variierbar ist. Der Konkav-spiegel ist bezüglich seines Abstandes so eingestellt, daß die Endflächen der Lichtwellenleiter im Einkoppelmodul zwis-schen einfacher und doppelter Brennweite lokalisiert sind.

Bezüglich seines Kippwinkels ist der Konkavspiegel so ein-gestellt, daß bei einem Spiegelabstand, der der doppelten Brennweite entspricht, die Bilder der Endflächen der Licht-wellenleiter (Abbildungsmäßig 1 : 1) im unteren Bereich 5 des Einkoppelspiegels lokalisiert sind. Der untere Bereich ist dabei der den Lichtwellenleiter entgegengesetzte Be-reich des Einkoppelspiegels (d. h. die Endflächen der Licht-wellenleiter befinden sich oben – deren Bilder unten, wobei die Bilder auf der Spiegelschicht liegen!). Eine solche An-10 ordnung ermöglicht eine leicht durchführbare Justageproze-dur zur Erreichung einer effizienten Mehrfachreflexion der Einkoppelstrahlung. Bei besonderen Anwendungen ist der Spiegelabstand gleich der Brennweite des Konkavspiegels. Anwendungen z. B.: Transparente Flüssigkeiten in der Mi-neralöl-, Textil-, Lebensmittel- und Chemieindustrie.

Anspruch 11 ist eine vorteilhafte Ausbildung des Anspruchs 10, beispielsweise für die Fälle, in denen die äußeren Bedingungen der Sensormontage und komplizierte Senso-ranforderungen eine Kippung des Konkavspiegels nicht ge-20 statthen. Der Spiegel wird dann anstelle einer Kippung über eine vertikale Verschiebung eingestellt.

Der Anspruch 12 beschreibt eine Anwendung, bei der das Meßvolumen (23) zwischen Einkoppel- und Gegenspiegel in einem strahlungsführenden Volumen lokalisiert ist (Abb. 25). Remissions- und Brechungsmodul sind dabei in Abhän-gigkeit von der Anwendung in Betrieb oder nicht. Der Ge-genspiegel (26) ist ein Vollspiegel und plan. Das strahlungs-führende Volumen (24) kann z. B. eine HPLC-Durchflußka-pillare sein, die die Einkoppelstrahlung führt. Die Mehr-fachreflexion findet zwischen Einkoppel- und Gegenspiegel 30 und Kapillare statt. Zwischen dem Einkoppelmodul und der ihm zugewandten optischen Endfläche der Kapillare ist bei Bedarf ein lichtleitender Konus (25) für die Leitung der Ein-koppelstrahlung angeordnet, dessen kapillarseitiger Durch-messer mit dem der Kapillare übereinstimmt. Der Gege-nspiegel kann separat angeordnet oder auf der anderen End-fläche der Kapillare aufgedampft sein. Anstelle einer starren Kapillare kann auch ein flexibler, hohler und flüssigkeits-führender Lichtwellenleiter angeordnet sein. Des weiteren 40 kann ein optoelektronischer Empfänger (27) in der Weise montiert sein, daß dieser die unter einem Winkel von 90° zur Einstrahlung erzeugten Wechselwirkungsphotonen, wie Fluoreszenz und Streuung, registriert. Anwendungen z. B.: Transparente Flüssigkeiten bei Durchflußmessungen, 45 HPLC-Laboranalytik.

Der Anspruch 13 behandelt eine spezielle Ausbildung des Anspruches 12. Hierbei ist die Endfläche der Einkopplung (29) unmittelbar vor dem Einkoppelspiegel (31) angeordnet (Abb. 6). Der Meßmodul (32), d. h. der optoelektronische 55 Empfänger ist dem Einkoppelspiegel unmittelbar nachge-ordnet. Eine solche Vorrichtung kann leicht aus einer han-delstüblichen LED (28) realisiert werden. Dabei werden die elektrischen Anschlüsse der LED seitlich nach außen ge-führt. Damit steht eine ausreichende Fläche für die Auf-dampfung einer teildurchlässigen Spiegelschicht (31) auf 60 den LED-Sockel zur Verfügung. Der Empfänger (32) ist z. B. direkt auf dem LED-Sockel aufgeklebt. Der Einkop-pelspiegel kann auch an einer anderen Stelle lokalisiert sein. Dazu wird der LED-Dom unmittelbar vor dem LED-Emitter abgetrennt, die Schicht für den Einkoppelspiegel auf die Innenfläche aufgedampft, und beide Teile wieder zusammen-gesetzt. Die teildurchlässige Schicht enthält dann eine kleine, optisch durchlässige Öffnung für die Einkopplung der Emitter-Strahlung. Auf der dem teildurchlässigen Ein-koppelspiegel gegenüberliegenden Fläche ist der Gege-nspiegel (30) aufgedampft. Der Gegenspiegel kann konkav oder plan ausgebildet sein. Die Mehrfachreflexion findet über Einkoppel- und Gegenspiegel statt. Der LED-Körper

(Dom) kann dabei der Strahlungsführung infolge Totalreflexion dienen. Der Dom kann zusätzlich von außen verspiegelt sein. Das Meßvolumen (23) ist in einer Öffnung zwischen Einkoppel- und Gegenspiegel lokalisiert. Die Größe der Öffnung ist den optischen Eigenschaften des zu untersuchenden Meßvolumens angepaßt. Zur Realisierung verschiedener Wellenlängen werden mehrere LED angeordnet.

Eine weitere Modifikation besteht darin, keine Spiegelschichten als Einkoppel- und Gegenspiegel aufzubringen. Wird in diesem Fall ein weiterer Empfänger an der dem Emittier gegenüberliegenden Seite angebracht, dann ist die LED ein einfaches Absorptions- und Remissionsspektrometer, wobei zur Realisierung verschiedener Wellenlängen mehrere LED angeordnet werden.

Die Anordnung mehrerer LED kann beispielsweise linear oder als Trommel erfolgen. Hierbei ist es sinnvoll, die Abstrahlung nach vorn (Absorption) und nach hinten (Remission) über eine optische Vorrichtung auf einen Empfänger zu bringen. In diesem Fall werden die LED zu unterschiedlichen Zeiten im Blitzbetrieb gesteuert. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die LED gleichzeitig anzusteuern und die Abbildung auf ein Diodenarray oder einer CCD-Kamera zu realisieren.

Auf der Abb. 7 ist der Anspruch 14 illustriert. Das Meßvolumen befindet sich hier außerhalb des Sensors, d. h. das Meßvolumen ist außerhalb vom Mehrfachreflexionsraum, der von Einkoppel- und Gegenspiegel aufgespannt wird, lokalisiert. Die Mehrfachreflexion erfolgt zwischen dem plan ausgebildeten Einkoppelspiegel (5a) des Einkoppelmoduls, dem Gegenspiegel (34) und einem zwischen beiden Spiegeln befindlichen strahlungsführenden Körper (33), der beispielsweise ein ATR-Kristall sein kann. Der Gegenspiegel ist ein Vollspiegel und plan. Die Einkoppelstrahlung wird im ATR-Kristall geführt. Die Wechselwirkung zwischen der Einkoppelstrahlung und dem außen am ATR-Kristall lokalisierten Meßvolumen (23) erfolgt über die in der unmittelbaren Kristallnähe existierenden evaneszenten Wellenfelder. Der ATR-Kristall kann auch mit einer stoffselektiven Schicht belegt sein. Bei Bedarf kann zwischen Einkoppelspiegel und ATR-Kristall ein strahlungsführender Konus zur Anpassung der Durchmesser von Einkoppelspiegel und ATR-Kristall angeordnet sein. Anstelle des ATR-Kristalls kann auch ein flexibler Lichtwellenleiter angeordnet sein. Der Brechungsmodul ist in Betrieb und mit dem Meßvolumen in Kontakt. Der Remissionsmodul ist gewöhnlich nicht in Betrieb. Durch eine spezielle Anflanschung des ATR-Kristalls in der Weise, daß ein Teil der Endflächen der Lichtwellenleiter im Einkoppelmodul Strahlung in das Meßvolumen und ein anderer Teil Strahlung in den ATR-Kristall einkoppeln, kann zusätzlich auch der Remissionsmodul in Betrieb sein. Mit dieser Anordnung können somit beispielsweise in stark getrübten Meßvolumina Absorption, Remission und Brechung synchron ermittelt werden. Anwendungen z. B.: Industrielle Abwässer.

Gemäß Anspruch 15 befindet sich das Meßvolumen außerhalb des Sensors (Abb. 8). Anstelle eines, wie bis hierher behandelten Gegenspiegels ist in einer Ausführung ein optisches Fenster (38) oder in einer anderen Ausführung ein Gegenspiegel (38) mit transmittierenden Bereichen am Meßvolumen (23) lokalisiert. Es wird zunächst die Fensterausführung erläutert. Zwischen dem Meßvolumen bzw. Fenster und dem Einkoppelspiegel ist ein strahlungsführendes Volumen (37) angeordnet. Nach der Einstrahlung über den Lichtwellenleiterblock (5b) des Einkoppelmoduls findet eine Mehrfachreflexion zwischen Meßvolumen, Einkoppelspiegel (5a) und dem strahlungsführenden Volumen (37) statt. Dieses Volumen kann ein innen verspiegelter Hohlkörper oder/und ein durch Totalreflexion strahlungsführender

Festkörper sein. Die Form des strahlungsführenden Volumens kann unterschiedlich sein, z. B. zylindrisch oder konisch. Der Sensor sitzt mittels (35), (36) auf dem Meßvolumen (23) auf. Diese Auflage zur Meßvolumenkontaktierung ist ein fester Körper oder Block. Bei Bedarf können Remissions- und Brechungsmodul in Betrieb sein und dabei auf dem Meßvolumen aufsitzen. In diesem Fall sind Remissions- und Brechungsmodul im Vergleich zur Abb. 1 in Richtung Meßvolumen nach vorn verschoben angeordnet und bilden selbst die Auflage zur Meßvolumenkontaktierung. Das mit dem Meßvolumen in Kontakt stehende Fenster (38) ist optisch durchlässig. Das strahlungsführende Volumen zwischen Einkoppelspiegel und Fenster kann auch ein flexibler Lichtwellenleiter sein. Dieser kann in Abhängigkeit von der Anwendung mit zusätzlichen Lichtwellenleitern des Remissions- und Brechungsmoduls zu einem Bündel angeordnet sein. Der Sensor kann auch ohne Fenster ausgebildet sein, beispielsweise bei festen Oberflächen. Ist das strahlungsführende Volumen (37) ein durch Totalreflexion strahlungsführender Festkörper, dann ist dessen meßvolumenseitige Fläche mit dem Fenster identisch. Anwendungen sind u. a. Meßvolumina mit vergleichsweise hohen Remissionsvermögen, wie Milch und Papier.

Des weiteren kann anstelle des Fensters ein teildurchlässiger Spiegel (38) angeordnet sein. Die Mehrfachreflexion der Einkoppelstrahlung findet im strahlungsführenden Raum (37) zwischen dem Einkoppelspiegel (5a) und dem Gegenspiegel (38) statt. Die Spiegelschicht des Gegenspiegels ist in der Weise teildurchlässig, daß an definierten Orten des Spiegels unverspiegelte Bereiche existieren, die als optische Öffnungen wirken. Diese Bereiche transmittieren einen Teil der Einkoppelstrahlung in das Meßvolumen. Der andere Teil der Einkoppelstrahlung wird wieder in Richtung Einkoppelspiegel reflektiert. Des weiteren gelangen Wechselwirkungsphotonen aus dem Meßvolumen durch die unverspiegelten Bereiche im Gegenspiegel in den Sensor. Der hinter dem Einkoppelspiegel lokalisierte Empfänger registriert eine Intensität, die von dem Remissionsvermögen des Meßvolumens abhängt. Anwendungen sind z. B. Meßvolumina mit vergleichsweise geringen Remissionsvermögen, wie Oberflächenwasser, Abwasser und Deponiesickerwasser.

Gemäß Anspruch 16 kann das im Anspruch 15 erwähnte Fenster (38) mit einer Indikator- oder stoffselektiven Schicht belegt sein, die mit dem Meßvolumen in Kontakt ist. Dieses Fenster kann auch mechanisch aufgerauht sein bzw. mechanische Strukturen mit definierter Porengröße aufweisen. Die Poren wirken als stoffselektive Oberfläche, beispielsweise für die Trennung flüssiger Substanzen von festen Partikeln. Analog kann der Gegenspiegel an seinen optischen Öffnungen mit einer Indikator- oder stoffselektiven Schicht oder Oberfläche ausgestattet sein, die mit dem Meßvolumen wechselt.

Ausgehend von der im Anspruch 13 vorgestellten LED-Modifikation behandelt der Anspruch 17 eine spezielle Ausbildung der Ansprüche 15 und 16 (Abb. 9). Im Vergleich zur Abb. 6 enthält der LED-Dom (28) keine Öffnung für das Meßvolumen. Das Meßvolumen (23) ist außerhalb lokalisiert. Die dem Einkoppelspiegel (31) gegenüberliegende Fläche der LED (39), die entweder plan oder ursprünglich konkav sein kann, hat die Funktion des Fensters oder die des Gegenspiegels mit transmittierenden Bereichen gemäß Anspruch 15. Der Dom dient der Strahlungsführung und kann bei Bedarf verspiegelt sein.

Anspruch 18 beschreibt eine vorteilhafte Ausbildung des Anspruches 17. Spiegelschichten für Einkoppel- und Gegenspiegel sind nicht aufgebracht. Abb. 10 zeigt die Kopplung zweier LED (28), wobei die eine LED einen normal ausge-

bildeten (konvex nach außen) oder vorn planen Dom (40) und die andere einen vorn planen und schrägen Abschluß (41) für die Einkopplung der Strahlung in das Meßvolumen (23) aufweist. Die Strahlung wird direkt über den LED-Dom in das Meßvolumen eingekoppelt. Der Meßmodul (32) hinter der LED mit dem planen Fenster (40) empfängt sowohl Photonen aus dem Meßvolumen (Remission) als auch an der Grenzfläche Dorn/Meßvolumen specular reflektierte Photonen (Brechzahl und Absorption). Der Meßmodul (32) hinter der LED mit schrägem Planfenster (41) empfängt dagegen lediglich Photonen aus dem Meßvolumen, da infolge der schrägen Fläche die specular reflektierten Photonen nicht auf den Empfänger gerichtet sind. Die Kopplung beider Meßsignale ermöglicht somit die synchrone Ermittlung der Absorptions- und Remissionseigenschaften des Meßvolumens. In einer weiteren Ausführung sind die mit dem Meßvolumen kontaktierten Fenster mit Oberflächen analog zu Anspruch 16. verschon. In Abhängigkeit von der Applikation können auch mehrere LED, z. B. linear oder als Trommel, angeordnet werden. Dabei können die unmittelbar am LED-Sockel angebrachten Empfänger durch eine optische Anordnung mit nachfolgender Diodenzeile oder CCD-Kamera ersetzt werden.

Eine weitere vorteilhafte Ausbildung des Anspruches 15 ist Anspruch 19. Dabei ist ein strahlungsführenden Tubus direkt an das Fenster bzw. den Gegenspiegel montiert. Der das zu untersuchende Meßvolumen enthaltende Tubus kann zylindrisch und ohne Gegenspiegel ausgebildet sein. Sein, dem Sensor zugewandter Innendurchmesser ist mit dem des Fensters bzw. Gegenspiegels gleich. Der Tubus weist eine solche Brechzahl auf, die eine Totalreflexion von im Tubus befindlichen Einkoppel- und Remissionsphotonen erlaubt. Anwendungsbeispiele sind: eine Makro-Durchfluszzelle oder ein mit einer Flüssigkeit gefüllter Lichtwellenleiter. Eine solche Anordnung hat den Vorteil, daß das bei punktförmiger Einkopplung von Strahlung in ein ausgedehntes Meßvolumen störend wirkende Abstandsgesetz $1/r^2$ nur noch wenig bzw. keinen Einfluß hat.

Gemäß Anspruch 20 sind die zu den Ansprüchen 13, 17 und 18 beschriebenen LED-Modifikationen in einer gemeinsamen Vorrichtung angeordnet.

Im folgenden werden mit den Ansprüchen 21 bis 23 vorteilhafte Ausbildungen des Einkoppel- und Meßmodules beschrieben.

Gemäß Anspruch 21 (Abb. 11 und 12) erfolgt die Einkopplung über den teildurchlässigen Planspiegel (43) mittels Lichtwellenleiter (42), deren Durchmesser wesentlich kleiner sind als der Durchmesser des Einkoppelspiegels. Nur dann sind die Strahlungsverluste infolge Auskopplung durch den Einkoppellichtwellenleiter gering. Die Erfassung bzw. Auskopplung von transmittierter Einkoppelstrahlung aus dem Mehrfachreflexionsraum wird über einen, unmittelbar dem Einkoppelspiegel nachgeordneten Lichtwellenleiter (44) realisiert, der die Strahlung auf den Empfänger (45) bringt. Der einkoppelspiegelseitige Durchmesser des Lichtwellenleiters ist dem der Spiegelschicht gleich. Dieser Lichtwellenleiter kann ein Lichtwellenleiterbündel sein. Der Lichtwellenleiter hat hier die Funktion des lichtleitenden Konus (8) auf Abb. 1. Der für die Einkopplung vorgesehene Lichtwellenleiter und der für die Erfassung der transmittierten Einkoppelstrahlung vorgesehene Lichtwellenleiter können auch als Bündel (47) angeordnet sein (Abb. 12). Die Einkopplung kann dann an einem beliebigen und nichtverspiegelten Ort des Einkoppelspiegels, z. B. zentral, realisiert werden. Zwischen Strahlungsquelle (46) und Lichtwellenleiter sowie zwischen Lichtwellenleiter und Empfänger können je nach Anwendung spektralselektive Elemente angeordnet sein.

Gemäß Anspruch 22 ist der Einkoppelspiegel (48) ein Vollspiegel (also nicht teildurchlässig) und der Gegenspiegel (49) teildurchlässig (Abb. 13 und 14). Die Strahlung wird durch eine kleine, im Einkoppelspiegel befindliche optische Öffnung eingekoppelt. Das erfolgt entweder direkt über einen Lichtwellenleiter (42) oder ein optisches System (50). Der Empfänger (45) zur Registrierung transmittierter Einkoppelstrahlung ist dem teildurchlässigen Gegenspiegel (49) nachgeordnet. In Abhängigkeit von der Anwendung können spektralselektive Elemente zwischen Empfänger und Gegenspiegel sowie zwischen Strahlungsquelle und Lichtwellenleiter/optischem System angeordnet sein.

Anspruch 23 dokumentiert vorteilhafte Ausführungen, bei der sowohl der Einkoppel- als auch der Gegenspiegel als Vollspiegel ausgebildet sind (Abb. 15 bis 18). Auf Abb. 15 wird die Strahlung durch eine kleine, im Einkoppelspiegel (48) befindliche optische Öffnung eingekoppelt. Das erfolgt entweder direkt über ein optisches System oder über einen Lichtwellenleiter (42). Zur Auskopplung von Einkoppelstrahlung ist dem Einkoppelspiegel ein zweiter Lichtwellenleiter (51) nachgeordnet, der an einer optischen Öffnung im Einkoppelspiegel lokalisiert ist. Abb. 16 illustriert den Fall, daß Ein- und Auskopplung über einen Lichtwellenleiterverzweiger (52) erfolgen. Auf Abb. 17 ist zur Auskopplung von Einkoppelstrahlung dem Einkoppelspiegel ein strahlungsleitendes Volumen (53) vorgelagert, das eine Öffnung in dessen Mantel aufweist. Durch diese Öffnung kann ein Teil der Strahlung nach jedem Umlauf das strahlungsleitende Volumen verlassen. Dieser Öffnung kann ein Lichtwellenleiter (54) nachgeordnet sein. Dieses System arbeitet analog dem Lichtwellenleiterverzweiger. Der einkoppelspiegelseitige Durchmesser des Verzweigers ist dem des Einkoppelspiegels gleich. Der Einkoppelspiegel kann auf dem Verzweiger aufgedampft sein. Abb. 18 illustriert eine andere Variante der Auskopplung, die darin besteht, daß dem Einkoppelspiegel ein transmittierender Körper (55) (z. B. eine Glasplatte) vorgelagert ist, der einen kleinen, von der Brechzahl abhängigen Teil der Einkoppelstrahlung aus dem Strahlengang auskoppelt, womit der Empfänger (45) beaufschlagt wird. Bei Nutzung einer Glasplatte werden ca. 4.5% der einfallenden Strahlung reflektiert. Der Reflexionsgrad der Platte wird in Abhängigkeit von der Anwendung eingestellt, z. B. über die Wahl des Materials oder durch Gestaltung definierter Grenzflächen zwischen dieser Platte und einem Träger. Anstelle einer Platte kann auch ein strahlungsführendes Volumen mit einer schrägen Grenzfläche angeordnet sein. Außerdem kann dem Einkoppelspiegel ein Indikatorvolumen mit definierten und konstanten optischen Eigenschaften vorgelagert sein. Dieses Volumen wird von der Einkoppelstrahlung durchdrungen und liefert ein für den Empfänger messbares optisches Signal, beispielsweise als Fluoreszenz oder Streuung.

Gemäß Anspruch 24 sind die wesentlichen Merkmale der beschriebenen Vorrichtung nicht nur für Lichtwellenlängen oder Wellenlängen des optischen Spektralbereiches, sondern auch für davon verschiedene Wellenlängen verwendbar. Beispiele: Ultraschall und Kernstrahlung.

Die beschriebene Sensorik kann zum einen in auf dem Markt verfügbare spektroskopische Meßtechnik unter Nutzung der darin enthaltenden Elektronik an- bzw. eingebaut werden. Zum anderen kann die Sensorik mit einer separaten hochintegrierten elektronischen Steuer- und Auswerteeinheit gekoppelt werden. Die Elektronik ermöglicht sowohl den cw-Betrieb als auch den Blitzbetrieb. Im Blitzbetrieb ist die Messung des Dunkelsignals nach jcdcm Blitz möglich. Besonderes Merkmal ist (Anspruch 25), daß in Abhängigkeit von den optischen Eigenschaften des zu untersuchenden Meßvolumens die Empfindlichkeit der Messung elektro-

nisch eingestellt wird. Dazu ist zum einen der LED-Strom varierbar, was unmittelbare Auswirkung auf die abgestrahlte LED-Intensität hat. Zum anderen ist auch der Abschlußwiderstand an den optoelektronischen Empfängern varierbar, was unmittelbare Auswirkungen auf das am Empfänger anliegende elektrische Signal hat.

Bezugszeichenliste

Abb. 1

- 1 Absorptionsmodul
- 2 Meßmodul
- 3 Lichtleitmodul
- 3a Block für Lichtwellenleiter
- 4 Anschlußmodul
- 4a Lichtwellenleiter für externen Anschluß
- 4b LED
- 5 Einkoppelmodul
- 5a Einkoppelspiegel
- 5b Block für Lichtwellenleiter
- 5c teildurchlässige Spiegelschicht
- 5d unbeschichteter Bereich
- 5e Lichtwellenleiter
- 6 Remissionsmodul
- 7 Brechungsmodul
- 8 konischer Reflektor

Abb. 2

- 6 Remissionsmodul
- 9 Empfänger
- 10 Fenster
- 11 spektralselektives Element

Abb. 3

- 7 Brechungsmodul
- 12 Strahlungsquelle
- 13 abbildende Optik
- 14 abbildende Optik
- 15 Reflektor
- 16 Reflektor
- 17 Fenster
- 18 Empfänger

Abb. 4

- 1 Absorptionsmodul
- 19 Reflexionsmodul
- 20 Gegenspiegel
- 21 Blattfeder für Variation des Spiegelabstandes
- 22 Blattfeder für Variation des Winkels der Spiegelebene
- 23 Meßvolumen

Abb. 5

- 1 Absorptionsmodul
- 23 Meßvolumen
- 24 strahlungsführendes Volumen (z. B. Kapillare)
- 25 strahlungsführender Konus
- 26 Gegenspiegel
- 27 Empfänger (90°)

Abb. 6

- 23 Meßvolumen
- 28 Leuchtemitterdiode (LED)

- 29 Emitter
- 30 Spiegelschicht (Gegenspiegel)
- 31 Spiegelschicht (teildurchlässiger Einkoppelspiegel)
- 32 Empfänger

Abb. 7

- 1 Absorptionsmodul
- 23 Meßvolumen
- 10 33 strahlungsführendes Volumen (z. B. ATR-Kristall)
- 34 Spiegelschicht (Gegenspiegel)

Abb. 8

- 15 1 Absorptionsmodul
- 23 Meßvolumen
- 35 Auflage für Meßvolumenkontaktierung
- 36 Auflage für Meßvolumenkontaktierung
- 37 strahlungsführendes Volumen
- 20 38 Fenster oder Gegenspiegel mit transmittierenden Bereichen

Abb. 9

- 25 23 Meßvolumen
- 28 LED
- 29 Emitter
- 31 Spiegelschicht (teildurchlässiger Einkoppelspiegel)
- 32 Empfänger
- 30 39 Austrittsfenster oder aufgedampfter Gegenspiegel mit transmittierenden Bereichen

Abb. 10

- 35 23 Meßvolumen
- 28 LED
- 29 Emitter
- 32 Empfänger
- 40 Fenster (plan)
- 40 41 Fenster (plan-schräg)

Abb. 11

- 42 Lichtwellenleiter für Einkopplung
- 45 43 teildurchlässiger Einkoppelspiegel
- 44 Lichtwellenleiter/Bündel zur Leitung der transmittierten Einkoppelstrahlung
- 45 Empfänger
- 46 Strahlungsquelle

50

Abb. 12

- 42 Lichtwellenleiter für Einkopplung
- 43 teildurchlässiger Einkoppelspiegel
- 55 45 Empfänger
- 46 Strahlungsquelle
- 47 Lichtwellenleiterbündel für Ein- und Auskopplung

Abb. 13

- 60 42 Lichtwellenleiter für Einkopplung
- 45 Empfänger
- 46 Strahlungsquelle
- 48 Einkoppelspiegel (Vollspiegel) mit optischer Öffnung
- 65 49 teildurchlässiger Gegenspiegel

Abb. 14

45 Empfänger	
46 Strahlungsquelle	
48 Einkoppelspiegel (Vollspiegel) mit optischer Öffnung	5
49 teildurchlässiger Gegenspiegel	
50 abbildendes optisches System für Einkopplung	

Abb. 15

42 Lichtwellenleiter für Einkopplung	10
45 Empfänger	
46 Strahlungsquelle	
48 Einkoppelspiegel (Vollspiegel) mit optischer Öffnung	15
51 Lichtwellenleiter für Auskopplung von Einkoppelstrahlung	

Abb. 16

45 Empfänger	20
46 Strahlungsquelle	
48 Einkoppelspiegel (Vollspiegel) mit optischer Öffnung	
52 Lichtwellenleiterverzweiger	

Abb. 17

42 Lichtwellenleiter für Einkopplung	
45 Empfänger	
46 Strahlungsquelle	
48 Einkoppelspiegel (Vollspiegel) mit optischer Öffnung	30
53 strahlungsführendes Volumen (z.B. Lichtwellenleiter)	
54 Lichtwellenleiter für Auskopplung von Einkoppelstrahlung	

Abb. 18

42 Lichtwellenleiter für Einkopplung	
45 Empfänger	
46 Strahlungsquelle	
48 Einkoppelspiegel (Vollspiegel) mit optischer Öffnung	40
55 transmittierender Körper (z. B. Glasplatte) für Auskopplung von Einkoppelstrahlung.	

Literatur

- [1] BERGMANN und SCHAEFER: Lehrbuch der Experimentalphysik. Optik. Berlin – New York, Walter de Gruyter, 1993.
- [2] SCHMIDT, W.: Optische Spektroskopie. Weinheim-New York-Basel-Cambridge-Tokyo, VCH Verlagsgesellschaft, 1994.
- [3] BAUMBACH, G.: Luftreinhaltung. Berlin-Heidelberg-New York, Springer Verlag, 1992.
- [4] DE 41 04 316 A1.
- [5] DE 41 24 545 A1.
- [6] DD 3 01 863 A7.
- [7] MITTENZWEY, K.-H., J. RAUCHFÜB, G. SINN, H.-D. KRONFELDT: A new fluorescence technique to measure the total absorption coefficient in fluids. Fres. J. Anal. Chem., 354 (1996) 159–162.
- [8] DE 43 37 227 A1.
- [9] KORTÜM, G.: Reflexionsspektroskopie. Berlin-Heidelberg-New York, Springer Verlag, 1969.
- [10] COLWELL, R. N.: Manual of remote sensing. Falls Church, The Sheridan Press, 1983.
- [11] Patentanmeldung 1 96 47 222.9-52, 15.11.1996. Optosens GmbH.

Patentansprüche

1. Vorrichtung für die synchrone Ermittlung der Absorption, Streuung, Fluoreszenz und Brechung von Flüssigkeiten, Gasen und Festkörpern (Meßvolumen), indem Strahlung definierter Wellenlänge in eine Mehrfachreflexionsvorrichtung mit Einkoppel- und Gegenspiegel über den Einkoppelspiegel eingekoppelt wird, diese Einkoppelstrahlung infolge langer Wege im Meßvolumen nahezu vollständig absorbiert wird, mit einem unmittelbar hinter einem der beiden Spiegel, der teil-durchlässig ist, lokalisierten Empfänger die transmittierte Einkoppelstrahlung und mit einem auf das Meßvolumen ausgerichteten und am Einkoppelspiegel lokalisierten Empfänger die entgegen der Einfallsrichtung gerichtete Remission (gesättigte Langweg-Remission) gemessen werden, wobei die Absorptionsfähigkeit aus dem Kehrwert der transmittierten Einkoppelstrahlung und die Streu- und Fluoreszenzfähigkeit indirekt aus der Kombination aus gesättigter Langweg-Remission und transmittierter Einkoppelstrahlung ermittelt werden, gekennzeichnet dadurch, daß ein Absorptionsmodul aus Einkoppel-, Meß-, Lichtleit- und Anschlußmodul aufgebaut und als Träger für den Remissions- und Brechungsmodul ausgebildet ist, wobei im Einkoppelmodul mehrere Lichtwellenleiter angeordnet und parallel zur Normalen des Einkoppelspiegels ausgerichtet sind, deren Endflächen eine gemeinsame Gerade und eine gemeinsame vertikale Ebene bilden, der Einkoppelspiegel rückwärtig mit einer teil-durchlässigen Schicht verspiegelt ist und sich zwischen Spiegelrand und Spiegelschicht ein nichtverspiegelter Bereich befindet, an dem die Endflächen der Lichtwellenleiter plan anliegen und mit der Spiegelschicht eine gemeinsame vertikale Ebene bilden, sowie ein konisch ausgebildetes strahlungsführendes Volumen zwischen dem im Meßmodul lokalisierten Empfänger und Einkoppelspiegel angeordnet ist, sowie dem Einkoppelmodul ein Lichtleitmodul nachgeordnet ist, in dem die Lichtwellenleiter entlang einer definierten Strecke geführt und ihre Endflächen in einer gemeinsamen vertikalen Ebene positioniert sind, sowie ein Anschlußmodul dem Lichtleitmodul nachgeordnet ist, in dem die Endflächen mehrerer Lichtemitterdioden (LED) und eines Lichtwellenleiters in einer gemeinsamen vertikalen Ebene positioniert sind, sowie mit dem Absorptionsmodul verschiedene Typen von Reflexionsmodulen in der Weise koppelbar sind, daß das Meßvolumen zum einen im Mehrfachreflexionsraum zwischen Einkoppel- und Gegenspiegel oder zum anderen davon außerhalb lokalisiert ist, wobei sich das Meßvolumen in einem strahlungsführenden Volumen befindet oder nicht.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die im Einkoppelmodul lokalisierten Lichtwellenleiter in unmittelbarer Nähe der Spiegelschicht angeordnet sind.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das zwischen dem Meßmodul und Einkoppelspiegel lokalisierte strahlungsführende Volumen als Querschnittswandler wirkt, wobei sein einkoppelspiegelseitiger Durchmesser an die Größe der reflektierenden Schicht des Einkoppelspiegels und sein empfängersseitiger Durchmesser an die Größe der lichtempfindlichen Fläche des Empfängers angepaßt sind und der einkoppelspiegelseitige Durchmesser größer ist als der empfängerseitige Durchmesser.

4. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Endflächen der im Anschlußmodul angeordneten LED plan sind und sich in unmittelbarer Nähe des LED-Emitters befinden.

5. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß Lichtleit- und Anschlußmodul in der Weise verbunden sind, daß die Endflächen der Lichtwellenleiter im Lichtleitmodul und die Endflächen der LED sowie des einen Lichtwellenleiters im Anschlußmodul plan aneinander liegen und sich zentrisch direkt gegenüberstehen.

6. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß zwischen Einkoppelspiegel und Meßmodul ein spektralselektives Element und/oder anstelle des Einkoppelspiegels ein Schutzglas oder/und ein spektralselektives Element angeordnet sind.

7. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß spektralselektive Elemente einmal im Absorptionsgebiet der zu detektierenden Substanzen und zum anderen im Absorptionsgebiet des Lösungsmittels aber außerhalb des Absorptionsgebietes der zu detektierenden Substanzen angeordnet sind.

8. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Remissionsmodul in unmittelbarer Nähe der Lichtwellenleiter des Einkoppelmoduls angeordnet ist und sein optisches Fenster und der Einkoppelspiegel in einer gemeinsamen Ebene liegen.

9. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das optische Fenster des Brechungsmodules und der Einkoppelspiegel in einer gemeinsamen Ebene liegen und die im Brechungsmodul erzeugte Strahlung schräg auf das optische Fenster trifft und von diesem entlang einer ausreichend langen Wegstrecke auf einen Empfänger reflektiert wird, wobei jeweils ein reflektierendes Element im Strahlengang des einfallenden Lichtbündels und des reflektierten Lichtbündels angeordnet sind.

10. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Meßvolumen zwischen Einkoppelspiegel und Reflexionsmodul lokalisiert ist, die Mehrfachreflexion über den im Reflexionsmodul befindlichen Konkavspiegel und den Einkoppelspiegel stattfindet, wobei der Konkavspiegel über Justageelemente bezüglich Spiegelabstand und Kippung der Konkavspiegellebene in der Weise eingestellt ist, daß die Endflächen der Lichtwellenleiter des Einkoppelmoduls zwischen einfacher und doppelter Brennweite des Konkavspiegels und die Bilder der Endflächen nach der ersten Reflexion der Einkoppelstrahlung am Konkavspiegel bei einem Spiegelabstand von der doppelten Brennweite auf dem planen Einkoppelspiegel lokalisiert sind.

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, gekennzeichnet dadurch, daß im Reflexionsmodul ein Justagelement bezüglich einer vertikalen Verschiebung angeordnet ist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Meßvolumen zwischen Einkoppelspiegel und Reflexionsmodul in einem strahlungsführenden Volumen lokalisiert ist, die Mehrfachreflexion über den im Reflexionsmodul befindlichen Spiegel, das strahlungsführende Volumen und den Einkoppelspiegel stattfindet, wobei zwischen Einkoppelmodul und dem Einkoppelmodul zugewandten Endfläche des strahlungsführenden Volumens ein strahlungsführender Körper angeordnet ist, dessen cinkoppelscriger Durchmesser dem des Einkoppelspiegels und dessen Durchmesser der gegenüberliegenden Fläche dem der Endfläche des strahlungsführenden Volumens ent-

spricht.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, gekennzeichnet dadurch, daß der strahlungsführende Körper Träger für Einkoppelspiegel, Meßmodul, Gegenspiegel und Meßvolumen ist, die Endfläche der Einkopplung zwischen Einkoppel- und Gegenspiegel, unmittelbar vor dem Einkoppelspiegel, oder unmittelbar hinter dem Einkoppelspiegel angeordnet ist, wobei im letztgenannten Fall der Einkoppelspiegel eine optische Öffnung für die Einkoppelstrahlung aufweist, der strahlungsführende Körper an der dem Einkoppelspiegel gegenüberliegenden Seite zur Realisierung des Gegenspiegels von außen beschichtet ist und mit einer Schutzschicht abschließt sowie das Meßvolumen in einer Öffnung innen zwischen Einkoppel- und Gegenspiegel im strahlungsführenden Körper lokalisiert ist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Meßvolumen außerhalb des Sensors sowohl am optischen Fenster des Brechungsmodules als auch an einem strahlungsführenden Körper lokalisiert ist, die Mehrfachreflexion über den im Reflexionsmodul befindlichen Spiegel, den Einkoppelspiegel und den dazwischenliegenden strahlungsführenden Körper stattfindet, an dem die Wechselwirkung über evanescente Wellen erfolgt.

15. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Meßvolumen außerhalb des Sensors an einem optisch durchlässigen Fenster oder an einem Gegenspiegel mit optisch durchlässigen Bereichen lokalisiert ist, die Mehrfachreflexion über den Einkoppelspiegel, ein strahlungsführendes Volumen und das Fenster oder den Gegenspiegel mit dem dort lokalisierten Meßvolumen stattfindet, das strahlungsführende Volumen zwischen Einkoppelspiegel und Fenster oder Gegenspiegel angeordnet ist und die optischen Fenster des Remissions- und Brechungsmodules mit dem Meßvolumen in Kontakt oder diese beiden Module durch Auflageblöcke für Meßvolumenkontaktierung ersetzt sind.

16. Vorrichtung nach Anspruch 15, gekennzeichnet dadurch, daß eine Indikator- oder stoffselektive Schicht oder eine Aufrauhung mit definierter Porengröße auf dem Fenster oder auf den durchlässigen Bereichen im Gegenspiegel meßvolumenseitig aufgetragen ist.

17. Vorrichtung nach den Ansprüchen 13, 15 und 16, gekennzeichnet dadurch, daß der strahlungsführende Körper Träger für Einkoppelspiegel, Meßmodul, Fenster oder Gegenspiegel ist, sowie die dem Einkoppelspiegel gegenüberliegende Fläche entweder als Fenster oder als Gegenspiegel mit optisch durchlässigen Bereichen ausgebildet ist, wobei das außerhalb des Sensors lokalisierte Meßvolumen mit dieser Fläche in Kontakt ist.

18. Vorrichtung nach Anspruch 17, gekennzeichnet dadurch, daß der strahlungsführende Körper keine zusätzlichen Spiegelschichten aufweist, mindestens zwei strahlungsführende Körper gekoppelt sind, wobei der eine am Ort der Wechselwirkung mit dem Meßvolumen eine konvex oder plan ausgebildete Fläche und der andere dort eine schräge Planfläche aufweist, so daß der optoelektronische Empfänger des einen strahlungsführenden Körpers sowohl mit Remissionsphotonen aus dem Meßvolumen als auch mit an der Grenzfläche zum Meßvolumen specular reflektierten Photonen beaufschlagt und der Empfänger des anderen Körpers vorzugsweise mit Remissionsphotonen aus dem Meßvolumen beaufschlagt werden.

19. Vorrichtung nach Anspruch 15, gekennzeichnet dadurch, daß das am Fenster oder am Gegenspiegel be-

findliche Meßvolumen in einem strahlungsführenden Volumen lokalisiert ist.

20. Vorrichtung nach den Ansprüchen 13, 17 und 18, gekennzeichnet dadurch, daß der strahlungsführende Körper, bei dem das Meßvolumen in einer Öffnung zwischen Einkoppel- und Gegenspiegel lokalisiert ist und die strahlungsführenden Körper, bei denen das Meßvolumen außerhalb lokalisiert ist, als nacheinander gekoppelt ausgebildet sind. 5

21. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß für die Erfassung der durch den teildurchlässigen Einkoppelspiegel transmittierten Strahlung ein Lichtwellenleiter oder Lichtwellenleiterbündel unmittelbar dem Einkoppelspiegel nachgeordnet ist und dessen einkoppelspiegelseitiger Durchmesser mit dem der Spiegelschicht gleich ist, wobei der Lichtwellenleiter oder das Lichtwellenleiterbündel entweder separat oder mit dem für die Einkopplung der Strahlung in das Meßvolumen maßgeblichen Lichtwellenleiter als Bündel angeordnet ist. 10

22. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Einkoppelspiegel als Vollspiegel und der Gegenspiegel als teildurchlässiger Spiegel ausgebildet sind, der Einkoppelspiegel einen nichtverspiegelten Bereich für die Einkopplung der Strahlung enthält, die über einen Lichtwellenleiter oder ein abbildendes optisches System zum Einkoppelspiegel transportiert wird und dem teildurchlässigen Gegenspiegel ein Empfänger zur Registrierung transmittierter Strahlung nachgeordnet ist. 15

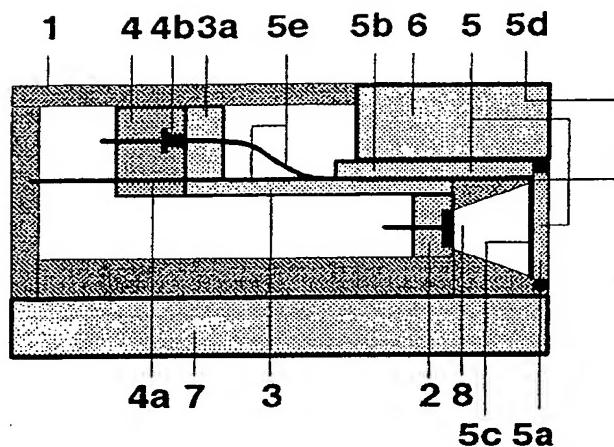
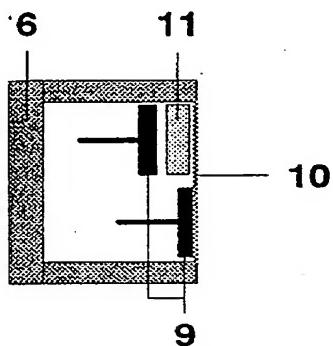
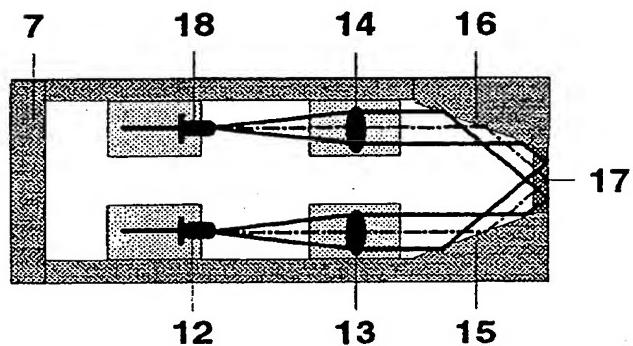
23. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß Einkoppel- und Gegenspiegel als Vollspiegel ausgebildet sind, und zum einen der Einkoppelspiegel zur Strahlungseinkopplung optisch durchlässige, nichtverspiegelte Bereiche enthält, an denen für Ein- und Auskopplung jeweils separat Lichtwellenleiter oder für Ein- und Auskopplung ein gemeinsamer Lichtwellenleiterverzweiger angeordnet sind, oder zum anderen der Einkoppelspiegel zur Strahlungseinkopplung optisch durchlässige, nichtverspiegelte Bereiche enthält und zur Auskopplung von Einkoppelstrahlung dem Einkoppelspiegel ein strahlungsleitendes Volumen vorgelagert ist, das als Lichtwellenverzweiger ausgebildet ist oder dem Einkoppelspiegel ein transmittierendes Element vorgelagert ist, das einen Teil der Einkoppelstrahlung in Empfängerrichtung reflektiert oder das einen Teil der Einkoppelstrahlung als Fluoreszenz und Streuung in Empfängerrichtung bringt. 25

24. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß im Absorptions-, Remissions-, Brechungs- und Reflexionsmodul der im optischen Spektralbereich geeigneten Elemente adäquate Elemente bezüglich der Erzeugung, Weiterleitung, Einkopplung, Reflexion und Registrierung von Wellen, die außerhalb des optischen Spektralbereiches liegen, angeordnet sind. 30

25. Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß zur optimalen Einstellung der Meßempfindlichkeit in Abhängigkeit vom zu untersuchenden Meßvolumen zum einen der Strom an den LED und zum anderen der Abschlußwiderstand an den optoelektronischen Empfängern variierbar sind. 35

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

**Abb.1****Abb.2****Abb.3**

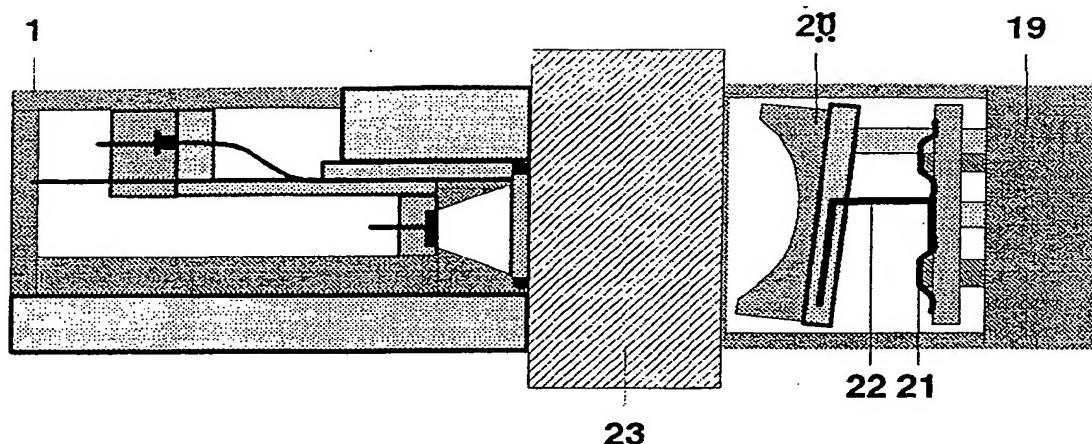


Abb.4

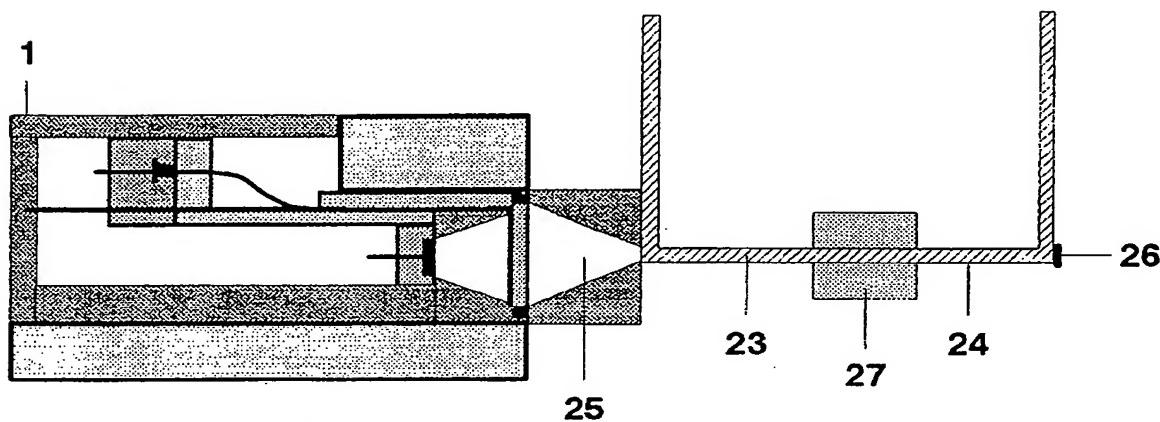


Abb.5

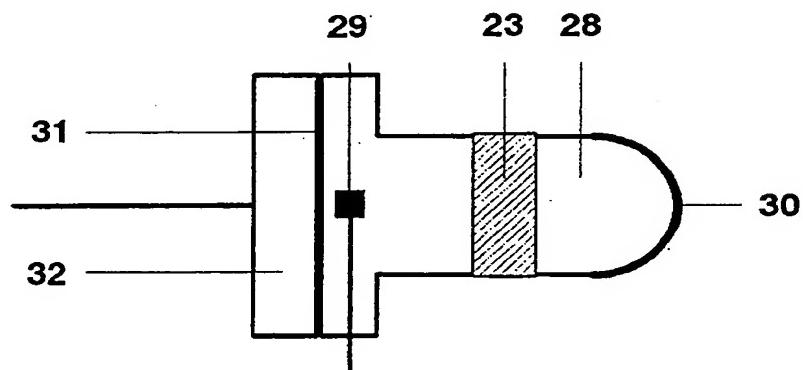


Abb.6

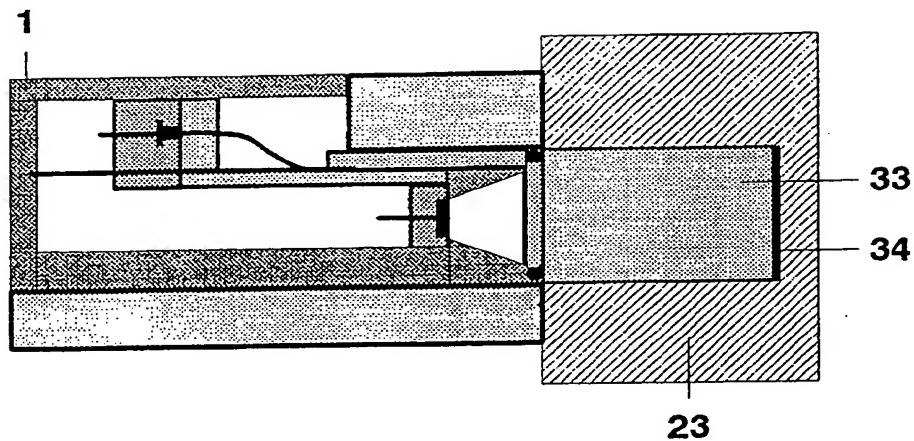


Abb.7

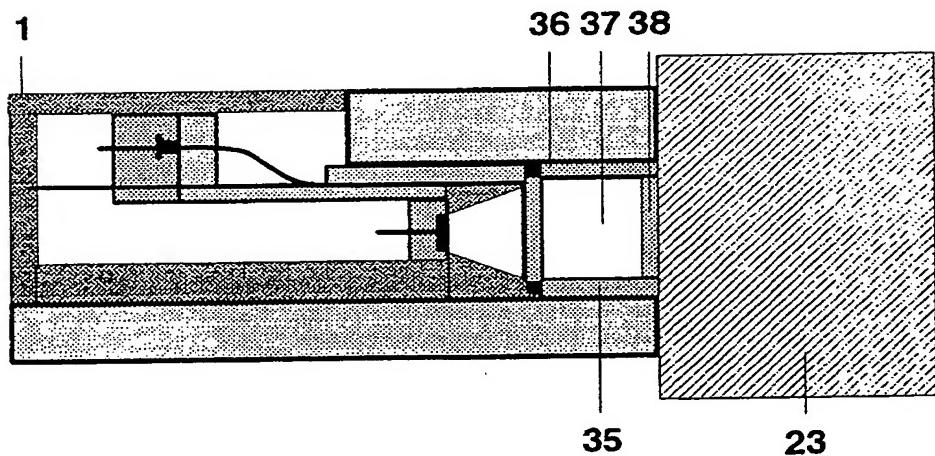


Abb.8

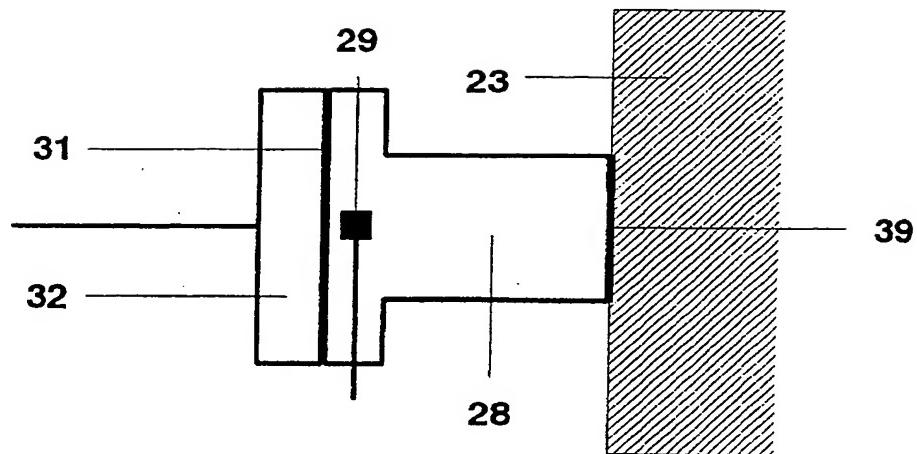


Abb.9

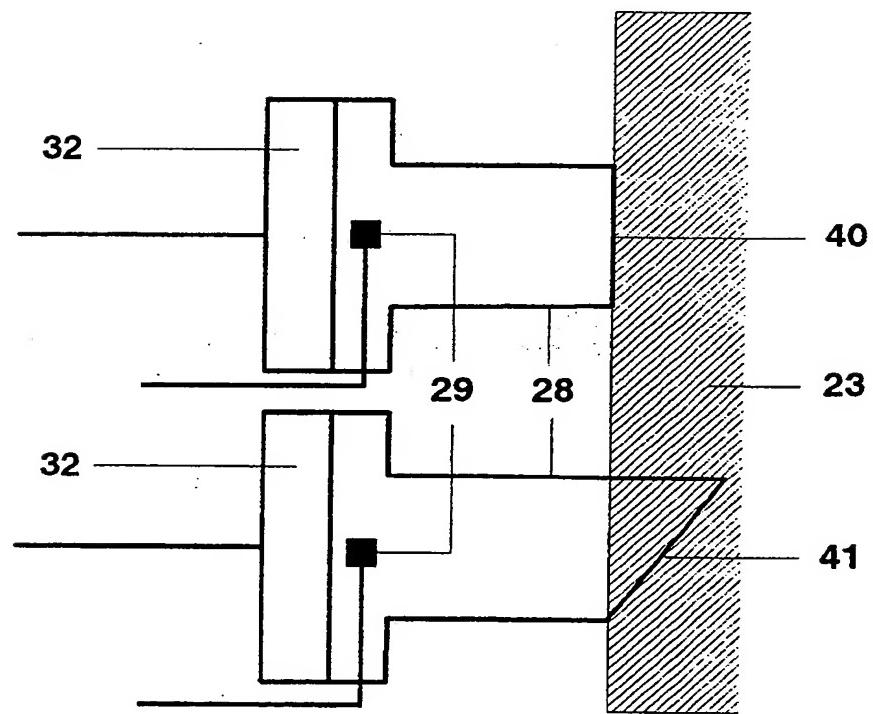


Abb.10

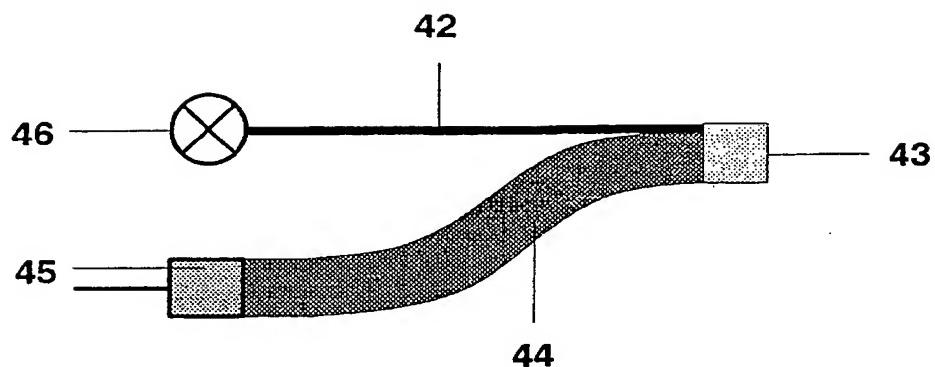


Abb.11

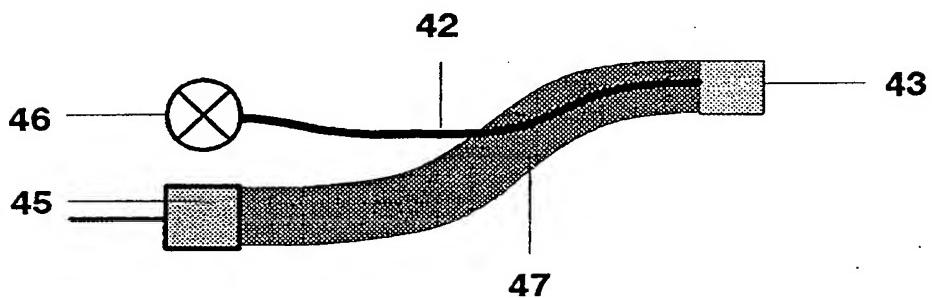


Abb.12

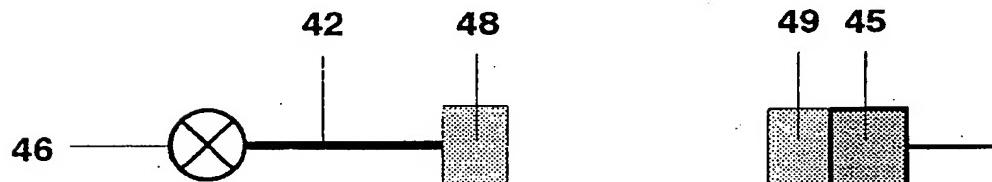


Abb.13

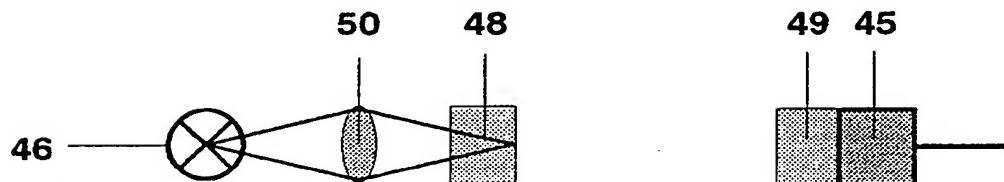


Abb.14

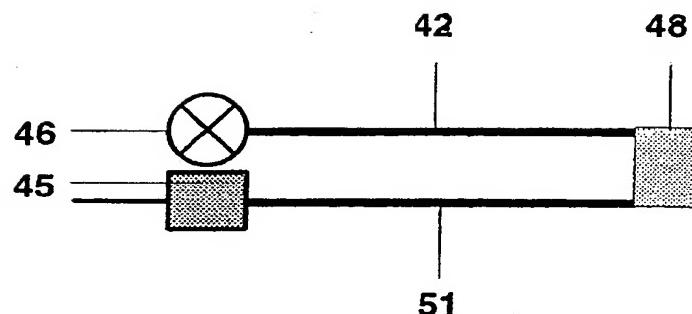


Abb.15

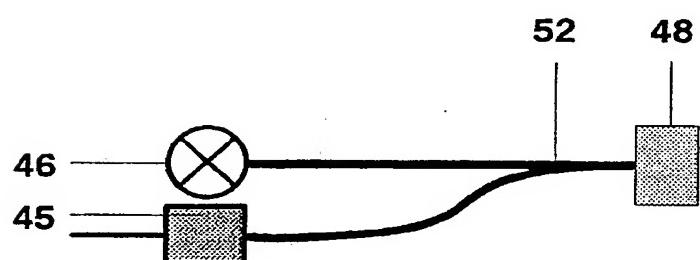


Abb.16

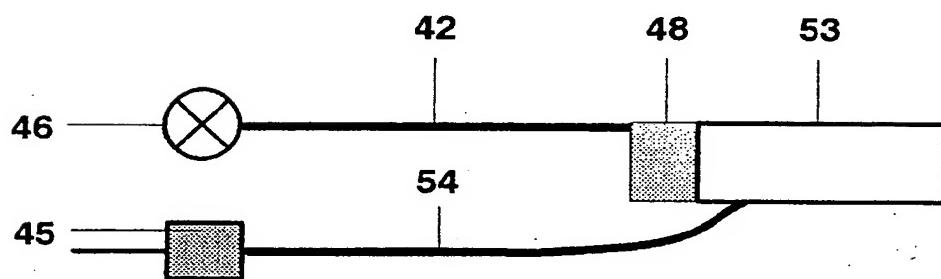


Abb.17

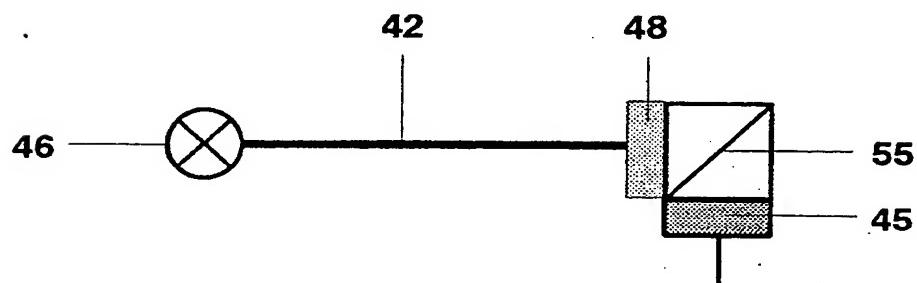


Abb.18